

УДК 546.882

ЛИСІН В.І.¹, МАКЄЄВА І.С.², КОВАЛЕНКО І.В.¹,
РАДЧУК Ю. В.²¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»²Київський національний університет технологій та дизайну**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОЛЬОВИХ ТА
ОЛІГОМЕРНИХ ЕЛЕКТРОЛІТНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

Мета роботи. Встановлення впливу на фізико-хімічні властивості сольових розплавів їх іонного складу, впливу твердофазних добавок на переохолодження і склування сольових систем, створення низькоплавкої та високоелектропровідної сольової композиції, а також, з'ясування впливу структури полімерної матриці на транспортні властивості полімерних електролітів.

Методика. Солі одержували перекристалізацією реактивів кваліфікації „ч.д.а.” або „ч” з водних розчинів або за реакцією нейтралізації. Тіоціанат літію одержували реакцією між тіоціанатом амонію і карбонатом літію. Нанорозмірний (30 – 50 нм) TiO_2 був синтезований в нітратному розплаві (натрій-калієва евтектика) при введенні в нього порошку металічного титану, обробленого попередньо NH_4FHF для активації поверхні [1]. Температури склування визначали з даних диференційного термічного аналізу (ДТА), а також з напівлогарифмічної залежності питомої електропровідності від температури [2]. Для вимірювання електропровідності сольових систем використовувалась комірка з коаксіальними платиновими електродами. Дані з електропровідності були одержані при використанні вимірювача іммітансу В7 – 14 на частоті змінного струму 10 кГц.

Результати. Встановлено, що утворення сольового скла полегшується в простих бінарних системах евтектичного типу для евтектичних складів (при умові близькості $T_{\text{пл}}$ компонентів). При утворенні багатокомпонентних евтектик також суттєво зростає здатність розплаву переохолоджуватись. З ростом швидкості охолодження збільшується T_c розплаву і здатність його до склування. Для розплавів систем $\text{Li, K/CH}_3\text{COO}$ і $\text{Li, Cs/CH}_3\text{COO}$ встановлені дві області склування поблизу евтектичних складів. Порівняння електропровідності наповненого і ненаповненого сольового скла з однаковим складом сольової фази свідчить про збільшення провідності композитної системи до деякої граничної величини в залежності від кількості дисперсоїду. Аморфізація твердої полімерної електролітної системи суттєво підвищує її електропровідність. Цього можна досягти, якщо перейти від лінійної полімерної матриці до розгалуженої.

Наукова новизна. Показана ефективність застосування нанорозмірного TiO_2 при створенні композитних електролітів на основі карбоксилатно-тіоціанатних систем з метою підвищення їх електропровідності і збільшення переохолодження. З політерм електропровідності визначені температури склування, які збігаються із величинами, одержаними методом ДТА. Встановлено, що розгалуження макромолекул сприяє аморфізації полімерного матеріалу.

Практична значимість. Досліджені композиції знайшли своє використання в 1,5 – 2,0-вольтових середньо температурних хімічних джерелах струму.

Ключові слова: композитні електроліти, електропровідність, нанорозмірні матеріали.

Вступ. Сольові та полімерні системи, що містять солі літію використовуються як електроліти в літєвих джерелах струму, які працюють в широкому діапазоні температур, завдяки суттєвій електрохімічній стабільності і сумісності з відомими електродними матеріалами. З цієї точки зору важливим є вивчення фізико-хімічних властивостей розплавів і скла, бо при переході розплав – скло ці властивості змінюються плавно, і може бути досягнутий більш широкий робочий температурний інтервал, який включає навіть кімнатні температури.

Головним недоліком відомих високомолекулярних полімерів оксиду етилену (і не тільки його), які використовуються як тверді електроліти в хімічних джерелах струму (ХДС) є значна тенденція цих сполук до кристалізації, що швидко виводить з ладу відповідні пристрої. Тому створення аморфних полімерних композицій, які забезпечують стабільність

електричних властивостей твердих електролітів на їх основі, а також електролітів з підвищеною електропровідністю є актуальною задачею.

Відносно чисто сольових систем, то загальною і характерною особливістю обраних для дослідження об'єктів є орієнтація на скло і розплави солей, які містять складний аніон. Низькі температури плавлення і склування полегшують їх практичне використання, а також – застосування комплексу традиційних і сучасних методів дослідження.

Постановка завдання. Нові можливості використання іонних розплавів відкриває розширення температурного робочого інтервалу. Відмінність досліджуваних сольових систем – це відсутність розчинника і наявність кінетично самостійних частинок – іонів складної будови, чим і визначається низька температура плавлення. В зв'язку з особливою зацікавленістю розробкою хімічних джерел струму, які працюють в широкому діапазоні температур, стає важливим дослідження транспортних властивостей сольових розплавів і скла, а також полімерних електролітів. Новим питанням є вплив міжфазних взаємодій на переохолодження і склування сольових розплавів, пошук зв'язку між іонним складом, параметрами іонів, їх будовою і здатністю розплаву утворювати скло.

Тому метою роботи було встановлення впливу на фізико-хімічні властивості сольових розплавів їх іонного складу, впливу твердофазних добавок на переохолодження і склування сольових систем, створення низькоплавкої і високоелектропровідної сольової композиції а також з'ясування впливу структури полімерної матриці на транспортні властивості полімерних електролітів.

Солі для проведення досліджень одержували перекристалізацією реактивів кваліфікації „ч.д.а.” або „ч” з водних розчинів або одержували за реакцією нейтралізації, виходячи з гідроксиду або карбонату відповідного металу і відповідної кислоти. Тіоціанат літію одержували реакцією між тіоціанатом амонію і карбонатом літію. Нанорозмірний (30 – 50 нм) TiO_2 був синтезований в нітратному розплаві (натрій-калієва евтектика) при введенні в нього порошку металічного титану, обробленого попередньо $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ для активації поверхні [1]. Даний метод синтезу можна розглядати як універсальний для одержання оксидних наноматеріалів. Температури склування визначали з даних диференційного термічного аналізу (ДТА), а також з напівлогарифмічної залежності питомої електропровідності від температури [2]. Полімерні матеріали були синтезовані на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету ім. Т. Г. Шевченка. Вимірювання електропровідності проводилось в кварцовій комірці з платиновими коаксіальними електродами в атмосфері аргону на частоті змінного струму 10 кГц з використанням високочутливого (до 1 $\mu\text{См}$) вимірювача іммітансу Е7-14.

Результати досліджень. Як критерій склоутворюючої здатності розплавів і стабільності скла використовують відоме співвідношення $K = T_c/T_{пл}$. [3], де T_c і $T_{пл}$ – температури склування і плавлення, відповідно. Допускається, що в простішому випадку $K = K_0 = 2/3$. Для характеристики досліджених сольових систем також використовувалось співвідношення $T_0/T_{пл} = 0,5$ (де T_0 – температура нульової рухливості), яке було запропоноване, виходячи з аналізу експериментальних даних для скла різного типу [4]. Було встановлено, що чим більша відмінність K від K_0 , тим вища здатність розплаву до переохолодження і склування. Подібна закономірність пов'язана зі структурою розплаву: чим вище значення параметру K , тим вище відношення ентропії склоутворення до ентропії

плавлення і тим легше відбувається склування. В табл.1 представлені величини T_c і K для деяких сольових систем.

Таблиця 1

T_0 , T_c і параметр Каузмана K для деяких літій-вмісних сольових систем

Система	T_c , К	T_0 , К	$K = T_c/T_{пл.}$	$T_0/T_{пл.}$
Li,Cs/HCOO	423	412	-	-
Li/SCN,HCOO	425	414	0,77	0,75
Li/CH ₃ COO,HCOO	427	416	-	-
Li,K/CH ₃ COO	393	382	0,70	0,68
Li/CH ₃ COO,SCN	391	391	-	-

Величини T_c , наведені в таблиці, крім методу ДТА визначались і з політерм електропровідності в напівлогарифмічних координатах [2]. Їх значення задовільно співпадали.

Склоутворення є загальним для всіх складів вивчених бінарних сольових систем, які мають $K > 2/3$. Виходячи з критерію K , утворення в сольових системах хімічних сполук, які мають $T_{пл.}$ вищу, ніж у деяких евтектичних складів, завжди повинно зменшувати K і перешкоджати утворенню стійкого скла. Встановлено, що утворення сольового скла полегшується в простих бінарних системах евтектичного типу для евтектичних складів (при умові близькості $T_{пл.}$ компонентів). При утворенні багатокомпонентних евтектик також суттєво зростає здатність розплаву переохолоджуватись.

Виходячи з результатів ДТА-досліджень встановлено, що з ростом швидкості охолодження розплаву збільшується T_c і здатність його до склування. Для розплавів систем Li,K/CH₃COO і Li,Cs/CH₃COO встановлені дві області склування поблизу евтектичних складів.

При вивченні системи Li,Cs/CH₃COO встановлено, що для складів, багатих ацетатом літію (з більшою T_c , ніж для складів з високим вмістом ацетату цезію), навіть при швидкостях охолодження 0,2 – 1 К/хв. вдається одержати стійке скло, тоді як розплави з високим вмістом ацетату цезію не склюються. Аналогічна закономірність справджується для системи Li,K/CH₃COO. На відміну від цих систем розплави систем Li,Na,K/CH₃COO і Li,K,Cs/CH₃COO утворюють стійке скло при евтектичних складах при більш високій швидкості охолодження (20 К/хв.).

Дослідження електропровідності показало, що у всіх вивчених системах виражені негативні відхилення від рівняння Маркова [4] і адитивності, що свідчить про посилення міжйонних взаємодій і підтверджує схильність даних розплавів до склування.

Значення електропровідності для системи Li,Na,K/CH₃COO (евтектика) змінюються в межах від 10^{-1} при 513 К до $1,8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 423 К; для Li,K,Cs/CH₃COO (евтектика) – від $1,9 \cdot 10^{-2}$ (433 К) до $2,2 \cdot 10^{-5}$ См/см (353 К).

При невеликих добавках в сольовий розплав твердого наповнювача (BN, TiO₂, Al₂O₃, CaF₂) T_c залишається практично постійною. Із збільшення вмісту наповнювача T_c починає зростати до деякої граничної величини. Різна дисперсність наповнювача також впливає на T_c скла. Основну роль тут грає величина поверхні наповнювача, так як при однаковій поверхні значення T_c скла, що має різний вміст наповнювача, близькі. Застосування наповнювачів з

різною хімічною природою не веде до помітних відмінностей у властивостях системи, що склується, тобто основним і визначаючим у всіх досліджених системах є вплив міжфазної границі, яка викликає зміни міжіонних взаємодій у склі і визначає різні властивості „збуреного” і об’ємного сольового скла.

Підвищення T_c скла веде до зростання параметра K , що пояснює зростаючу склоутворюючу здатність композитного розплаву, відкриває можливість одержувати скло з розплавів, які не мають здатність склуватись.

Порівняння електропровідності наповненого і ненаповненого сольового скла з однаковим складом сольової фази свідчить про збільшення провідності композитної системи до деякої граничної величини в залежності від кількості дисперсоїду. Крім того утворення гетерофазного сольового скла при граничному наповненні супроводжується зміною температурної залежності електропровідності, яка відповідає рівнянню Арреніуса. Тобто формується нове скло, що має свої міжіонні взаємодії і властиву йому постійну температуру склування.

Дослідження провідності органічних полімерних систем з літій-вмісними іоногенними добавками (CF_3CO_2Li), де іони переміщуються завдяки сегментальному руху, показало, що транспорт іонів може здійснюватись тільки при достатній довжині полімерних ланцюгів, які перевищують розміри їх статистичного сегмента.

Можливість використання полімерних електролітів в джерелах струму з високою густиною енергії була визначена Армандом із співробітниками [5]. Цими авторами були описані умови створення полімерних електролітів і зроблені повідомлення про провідність як функцію температури для цілого ряду солей, розчинених в високомолекулярному поліетиленоксиді.

В результаті вимірювання електропровідності систем поліетиленгліколь (ПЕГ) – сіль літію визначено, що в обраному інтервалі молярних мас величини електропровідності набагато вищі, ніж для систем з високомолекулярними зразками поліетиленоксиду (ПЕО) при аналогічних умовах експерименту (табл.2).

Таблиця 2

Значення питомої електропровідності κ (См/см) систем полімер – сіль літію

Електроліт	T, K	κ , См/см
ПЕО, $M = 5 \cdot 10^6$, $X = 8$	298	$3,0 \cdot 10^{-5}$
ПЕО, $M = 6 \cdot 10^5$, $X = 8$	308	$6,5 \cdot 10^{-5}$
ПЕО, $M = 4 \cdot 10^6$, $X = 10$	313	$6,0 \cdot 10^{-5}$
ПЕО, $M = 1 \cdot 10^6$, $X = 5$	313	$5,0 \cdot 10^{-7}$
ПЕГ, $M = 1000$, $X = 8$	293	$7,5 \cdot 10^{-5}$
ПЕГ, $M = 3000$, $X = 8$	293	$8,4 \cdot 10^{-5}$
ПЕГ, $M = 1527$, $X = 8$	293	$6,7 \cdot 10^{-5}$
ПЕГ, $M = 1000$, $X = 10$	293	$1,9 \cdot 10^{-4}$

$$X = [-CH_2-CH_2-O]/[M^+]$$

Дослідження електропровідності ПЕГ з М до 3000 показало, що завдяки високій концентрації кінцевих гідроксильних груп розчинність солей тут набагато вища, ніж для систем з $M > 3000$. Таким чином, механізм сольватації міжмолекулярного характеру є більш прийнятним для низькомолекулярних зразків, тому що дозволяє приймати участь в сольватації катіонів не тільки двом полімерним ланцюгам.

В результаті досліджень було встановлено, що аморфізація твердої електролітної системи суттєво підвищує її електропровідність. Цього можна досягти, якщо перейти від лінійної полімерної матриці до розгалуженої. Останньою можуть служити чотирипроменеві зіркоподібні (радіальні) олігоетиленоксида, які мають центрами розгалуження атоми кремнію, титану або германію.

Сольові системи на основі ацетатів лужних металів були використані як електроліти в макетах джерел струму з літій-алюмінієвим анодом і катодами на основі TiS_2 і $(CF_x)_n$. Питома потужність і питома енергія ХДС складали при 473 К, відповідно, для TiS_2 – 231 Вт/кг і 83 Вт·ч/кг; для $(CF_x)_n$ – 166 Вт/кг і 170 Вт·ч/кг.

Використання як електроліту наповненої Al_2O_3 сольової системи Li,K/SCN в даних двовольтових макетах показало, що у випадку гомогенної сольової системи е.р.с. елемента нижче температури плавлення електроліту різко падає, а у випадку використання гетерогенної системи роботоспроможність елемента зберігається до кімнатних температур.

Висновки. Встановлено, що утворення сольового скла полегшується в простих бінарних системах евтектичного типу для евтектичних складів (при умові близькості $T_{пл}$ компонентів). При утворенні багатокомпонентних евтектик також суттєво зростає здатність розплаву переохолоджуватись. З ростом швидкості охолодження збільшується T_c розплаву і здатність його до склування. Для розплавів систем Li,K/ CH_3COO і Li,Cs/ CH_3COO встановлені дві області склування поблизу евтектичних складів. Порівняння електропровідності наповненого і ненаповненого сольового скла з однаковим складом сольової фази свідчить про збільшення провідності композитної системи до деякої граничної величини в залежності від кількості дисперсоїду. Аморфізація твердої полімерної електролітної системи суттєво підвищує її електропровідність. Цього можна досягти, якщо перейти від лінійної полімерної матриці до розгалуженої. Досліджені електролітні системи знайшли своє використання в 1,5 – 2,0-вольтових літєвих ХДС.

Література

1. Коваленко І.В. Синтез та фізико-хімічні властивості нанодисперсних оксидів титану, стануму, танталу: Дис....канд. хім. наук, К.: 2009, 127с.
2. Коваленко І.В., Лисін В.І., Андрійко О.О. Фізико-хімічні властивості композитних систем з непровідними оксидними наповнювачами / Наукові вісті Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут”. Хімічні і біологічні науки і технології. – К., 2011, №3, с. 123 – 128.
3. Kauzmann W. The nature of glassy state

References

1. Kovalenko I. (2009) *Sintez ta fiziko-khimichni vlastuvosti nanodispersnykh oksidiv titany, stanumy, tantaly* [Synthesis and physics-chemical properties of nanodispersed oxides of titanium, stanum, tantalum]. - Dis. Ph. D. Chem. Sciences. - Kiev, 127 p [in Ukrainian].
2. Kovalenko I., Lysin V., Andriiko A. A. (2011) *Fiziko-khimichni vlastuvosti kompozutnuh sistem z neprovidnumu oksudnumu napovnuvachamu* [Physics-chemical properties of composite systems with non- conducting oxide fillers]. *Scientific Bulletin of National Technical University of Ukraine (NTUU «KPI»)*. Chemical and biological sciences and technologies. №3, 123 – 128 [in Ukrainian].
3. Kauzmann W. (1948) The nature of glassy state. *Chem.*

// Chem. Rew. – 1948, v.43, p.219 – 225.

4. Косов Ю.В. Физико-химические свойства переохлаждающихся солевых расплавов, содержащих карбоксилат, тиоцианат и нитрат-ионы: Дисс. ... канд. хим.наук. – К., 1989. – 132 с.

5. Armand M. The history of polymer electrolytes / Solid State Ionics. – 1994, V.69,S, p. 309 – 319.

Rew., 43, 219 – 225 [in English].

4. Kosov U. (1989) *Fiziko-khimichesky svoustva pereohlagdaushihsa solevuh rasplavov, sodergashuh karboksilat, tiocianat i nitrat-ionu* [Physico-chemical properties of supercooling salt melts containing carboxylate, thiocyanate and nitrate ions]. - Dis. Ph. D. Chem. Sciences. - Kiev, 132 p [in Russian].

5. Armand M. (1994) The history of polymer electrolytes. *J. Solid State Ionics*, 69, 309 – 319 [in English].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕВЫХ И ОЛИГОМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

ЛЫСИН В.И.¹, МАКЕЕВА И.С.², КОВАЛЕНКО И.В.¹, РАДЧУК Ю. В.²

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

²Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель работы. Исследовать влияние ионного состава солевых расплавов на их физико-химические свойства, влияние твердофазных добавок на переохлаждение и стеклование солевых систем, образование низкоплавкой и высокоэлектропроводной солевой композиции, а также, установить влияние структуры полимерной матрицы на транспортные свойства полимерных электролитов.

Методика. Соли получали перекристаллизацией реактивов квалификации "ч.д.а." или "ч" из водных растворов или по реакции нейтрализации. Тиоцианат лития получали при взаимодействии тиоцианата аммония и карбоната лития. Наноразмерный (30 – 50 нм) TiO_2 был синтезирован в нитратном расплаве (натрий-калиевая эвтектика) при введении в него порошка металлического титана, обработанного предварительно NH_4FHF для активации поверхности [1]. Температуры стеклования определяли из данных термического анализа (ДТА), а также из полулогарифмической зависимости удельной электропроводности от температуры [2]. Для измерения электропроводности солевых систем использовали ячейку с коаксиальными платиновыми электродами. Данные по электропроводности были получены при использовании измерителя иммитанса В7 – 14 на частоте переменного тока 10 кГц.

Результаты. Установлено, что образование солевого стекла проходит легче в простых бинарных системах эвтектического типа для эвтектических составов (при условии близких значений $T_{пл}$ компонентов). При образовании многокомпонентных эвтектик, также существенно увеличивается способность расплава переохлаждаться. С ростом скорости охлаждения увеличивается T_c расплава и способность его к стеклованию. Для расплавов систем $Li, K/CH_3COO$ и $Li, Cs/CH_3COO$ установлены две области стеклования близкие к эвтектическим составам.

Сравнение электропроводности наполненного и ненаполненного солевого стекла с одинаковым составом солевой фазы свидетельствует про увеличение проводимости композитной системы до некоторой граничной величины в зависимости от количества дисперсоида. Аморфизация твердой полимерной электролитной системы существенно увеличивает ее электропроводность. Этого можно достичь если перейти от линейной полимерной матрицы к разветвленной.

Научная новизна. Показана эффективность применения наноразмерного TiO_2 при получении композитных электролитов на основе карбоксилатно-тиоцианатных систем с целью повышения их электропроводности и увеличения переохлаждения. С политерм электропроводности найдены температуры стеклования, которые одинаковы с величинами, полученными методом ДТА. Установлено, что разветвление макромолекул способствует аморфизации полимерного материала.

Практическая значимость. Исследованные композиции нашли применение в 1,5 – 2,0-вольтовых среднетемпературных химических источниках тока.

Ключевые слова: композитные электролиты, электропроводность, наноразмерные материалы.

PHYSICS - CHEMICAL PROPERTIES OF SALT AND OLIGOMETRIC ELECTROLYTE COMPOSITION

LYSIN V. I.¹, MAKYEYEVA I. S.², KOVALENKO I. V.¹, RADCHUK U. V.²

¹ National Technical University of Ukraine «Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (NTUU «KPI»)

² Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. To study the influence of the ionic composition of salt melts on their physico-chemical properties, the influence of solid phase additives on supercooling and vitrification of salt systems, the formation of a low-melting and highly electrically conductive salt composition, and also to determine the influence of the structure of the polymer matrix on the transport properties of polymer electrolytes.

Methodology. Salts were obtained by recrystallization of reagents from aqueous solutions or from a neutralization reaction. Lithium thiocyanate was obtained by reacting ammonium thiocyanate and lithium carbonate. Nanoscale (30-50 nm) TiO₂ was synthesized in a nitrate melt (sodium-potassium eutectic) upon introduction of a metal titanium powder. Ammonium hydrofluoride NH₄FHF was applied for titanium surface activation [1]. The glass transition temperatures were determined from the thermal analysis data (DTA), and also from the semilogarithmic dependence of the electrical conductivity on temperature [2]. The cell with platinum coaxial electrodes was used for electroconductivity measurements of salt systems. Electroconductivity data were obtained using immitance measurer B7-14 on AC-frequency 10 kHz.

Findings. It has been established that the formation of a salt glass is easier in simple eutectic binary systems for eutectic compounds (provided that the values of the T_m components are close). In the formation of multicomponent eutectics, the ability of the melt to supercool also increases substantially. T_c of the melt and its ability to vitrify increases as the cooling rate increases. For melts of the Li, K / CH₃COO and Li, Cs / CH₃COO systems, two glass transition regions are found which are close to eutectic compositions. A comparison of the electrical conductivity of a filled and unfilled salt glass with the same composition of the salt phase indicates an increase in the conductivity of the composite system to a certain limiting value, depending on the amount of the dispersoid. The amorphization of a solid polymer electrolyte system substantially increases its electrical conductivity. This can be achieved if we go from a linear polymer matrix to a branched one.

Originality. The efficiency of the use of nano-sized TiO₂ in the preparation of composite electrolytes based on carboxylate-thiocyanate systems is shown with a view to increasing their electrical conductivity and increasing supercooling. From the polytherm of electrical conductivity, the glass transition temperatures are found, which are the same as the values obtained by the DTA method. It was established that branching of macromolecules promotes amorphization of polymeric material.

Practical value. The investigated compositions were used in 1,5 - 2,0-volt medium temperature chemical sources of current.

Keywords: composite electrolytes, electroconductivity, nano-sized materials.